

MANUFACTURE OF FREEZING MACHINE OIL

Publication number: JP56157487

Publication date: 1981-12-04

Inventor: ABUIRINO SEKUEIRA JIYUNIA; RARUFU POORU
KIESURUUKU; HAWAADO JIIN PUREETO

Applicant: TEXACO DEVELOPMENT CORP

Classification:

- International: C10M101/02; C10G21/00; C10G53/04; C10G53/10;
C10N40/06; C10N40/30; C10M101/00; C10G21/00;
C10G53/00; (IPC1-7): C10G21/00; C10G53/04;
C10M1/04

- european: C10G21/00

Application number: JP19810051293 19810407

Priority number(s): US19800140148 19800414

Also published as:



US4304660 (/)

GB2073769 (/)

DE3107363 (/)

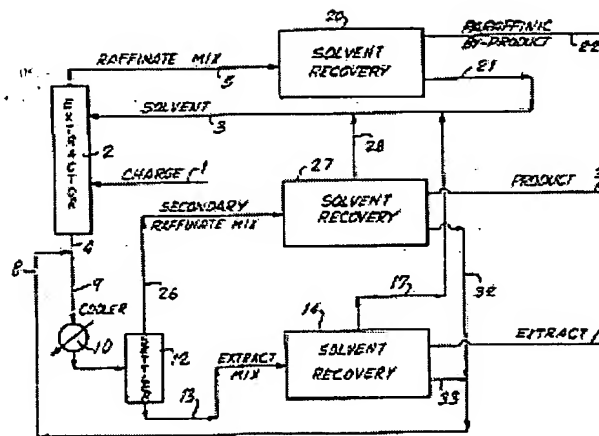
IT1137543 (B)

Report a data error h

Abstract not available for JP56157487

Abstract of corresponding document: **US4304660**

Lubricating oils suitable for use in refrigeration equipment in admixture with fluorinated hydrocarbon refrigerants are produced by solvent extraction of naphthenic lubricating oil base stocks, cooling the resulting extract mixture, optionally with the addition of a solvent modifier, to form a secondary raffinate and a secondary extract, and recovering a dewaxed oil fraction of lowered pour point from the secondary raffinate as a refrigeration oil product. The process of the invention obviates the need for a separate dewaxing operation, such as dewaxing with urea, as conventionally employed for the production of refrigeration oils.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—157487

⑤ Int. Cl.³
C 10 G 21/00
53/04
C 10 M 1/04

識別記号

庁内整理番号
6794—4H
6794—4H
2115—4H

⑬ 公開 昭和56年(1981)12月4日
発明の数 1
審査請求 有

(全 7 頁)

⑭ 冷凍機油の製造方法

① 特 願 昭56—51293
② 出 願 昭56(1981)4月7日
優先権主張 ③ 1980年4月14日 ③ 米国(US)
④ 140148
⑦ 発 明 者 アヴィリノ・セクエイラ・ジュ
ニア
アメリカ合衆国テキサス77640
ポート・アーサー・コブルスト
ン3910
⑧ 発 明 者 ラルフ・ポール・キessler
アメリカ合衆国テキサス77627

ネーデルランド・ウエスト・ボ
ストン・ドライヴ3307
⑦ 発 明 者 ハワード・ジーン・プレート
アメリカ合衆国テキサス77035
ヒューストン・ブラッディング
・オーク9414
⑧ 出 願 人 テキサコ・デイベロップメント
・コーポレーション
アメリカ合衆国ニューヨーク10
650 ホワイト・プレーンズ・ウ
ェストチエスター・アヴェニュー
—2000
⑨ 代 理 人 弁理士 佐藤正年 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

冷凍機油の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ナフテン潤滑油原料油を、抽出帯域におい
て芳香族化合物に対して選択的な溶剤と接触させ、
大部分の溶剤を伴った潤滑油原料油中の芳香族およ
びナフテン系成分を含有している溶剤の多い第1
抽出相と、少量部分の溶剤を伴った前記供給原料
油のパラフィン系成分からなる溶剤の少ない第1
抽残液混合物とをつくり、

(a) 前記第1抽出相を前記抽出ステップから取
り出し、第1

(b) 前記抽出相を、溶剤抽出帯域中の温度より
5～50℃低い温度にまで冷却することにより、
芳香族成分の多い相と供給原料油のろう状成分を
実質的に含まない芳香族成分の少ない相とからな
る2つの分離液相を形成させ、

(c) 前記芳香族成分の少ない相を、改良された
流動点と改良されたアニリン点特性を備えた低温

潤滑油原料油を回収する、

ことを特徴とする溶剤抽出による冷凍機油の製
造方法。

(2) 溶剤抽出を、前記溶剤および前記原料油が完
全に混和する温度より5～30℃低い温度範囲で
行う、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。

(3) 前記溶剤を、抽出に際してナフテン系供給原
料油の容量基準で100～400vol%の範囲の
量で供給する、特許請求の範囲第(1)項記載の製造
方法。

(4) 溶剤調整剤を冷却に先立つて前記第1抽出物
と混合する、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方
法。

(5) 前記溶剤調整剤が水または水性溶剤である、
特許請求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(6) 前記溶剤調整剤が軽炭化水素である、特許請
求の範囲第(4)項記載の製造方法。

(7) 前記溶剤調整剤が前記第1抽出物の容量基準
で1～10vol%からなるものである、特許請求
の範囲第(5)項または第(6)項記載の製造方法。

- (8) 前記溶剤がフルフラールである、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
- (9) 前記溶剤がN-メチル-2-ピロリドンである特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
- (10) 前記溶剤がフェノールである、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
- (11) 抽出温度が100～110℃の範囲内である、特許請求の範囲第(8)項記載の製造方法。
- (12) 抽出温度が、70～110℃の範囲内である、特許請求の範囲第(9)項に記載の製造方法。
- (13) 抽出温度が、80～110℃の範囲内である、特許請求の範囲第(10)項記載の製造方法。
- (14) 第2抽残液から溶剤を分離し溶剤を含まない脱ろう原料油をつくり、これを95～99wt%の強さの硫酸の2.3～18.1kg/159ℓ(5～40ポンド/バレル)で処理し、さらに苛性中和させることにより最終冷凍機油を製造する、特許請求の範囲第(1)項記載の製造方法。
3. 発明の詳細な説明

本発明は、芳香族系、ナフテン系およびパラフ

イン系成分を含有するナフテン系石油供給原料油から冷凍機油製造するための改良^改法に関する。さらに詳しくは、本発明は、ナフテン系ベース潤滑油供給原料油の溶剤精製により得られた抽出留分からの改良特製油または冷凍機油の製造についての改良方法に関する。本発明の製造方法によれば、従来法による、潤滑油の溶剤精製法による抽残液から選別留分を分離し、さらに、この選別留分を脱ろう操作にかけることによる冷凍機油の製造方法と比較した場合、エネルギーおよび設備投資がかなり節約できる。

例えば、原油の真空蒸留により得られるような、粗石油又は蒸留残渣油のような潤滑油基油中の芳香族および不飽和成分を溶剤抽出法などの種々の方法により、さらに飽和度の高い炭化水素成分から分離することができることは周知である。実用的に受け入れられている主な溶剤抽出法は、溶剤としてフルフラール、N-メチル-2-ピロリドンおよびフェノールを使用して抽出するものである。

芳香族および他の好ましくない成分を潤滑油ベース原料油から除去することにより、基油および最終潤滑油製品の粘度指数、色、酸化安定性、熱安定性および抑制剤応答(inhibition response)を改

善することができる。

代表的な従来法による溶剤抽出法では、適当な石油ベース潤滑油供給原料油を、この供給原料油の芳香族成分用の選択溶剤、例えば、フルフラールまたはN-メチル-2-ピロリドンと、抽出格の中で接触させることにより、原料油を、少量の溶剤を伴う供給原料油中のパラフィン系成分からなる抽残液相と、多量の溶剤を伴う供給原料油中の芳香族成分からなる抽出相との、2相に分離する。抽残液混合物を、抽出格の中で抽出混合物から分離させ、これらの各々の混合物から、溶剤を、例えばフラッシュ蒸発、蒸留、精留、ストリップングまたはこれらの操作の組合せのような分留によつて、除去する。

冷凍機油を製造するための改良法としては、抽出相から分離後の抽残物混合物を、その中の溶剤

を分離する前か、または、分離した後のいずれかのときに、さらに溶剤抽出にかけることによる方法が既に提案されている。近年フレオン(Du Pont社のフルオロ炭化水素商品名)の安定性の高められた熱安定性冷凍機油を低コストで製造する必要性が増大してきている。潤滑油精製工程により得られた抽残液留分が、冷凍機油の製造の際の低コスト供給原料油の原料の一つとして利用されるようになってきている。

冷凍機油は、非常に低いうる含量と、高度の熱および化学安定性を持つものでなければならぬ。従来法では、通常、ナフテン系ベース原料油の溶剤抽出により得られた第1抽残液を炭素脱ろうすることによる高圧の脱ろう化によつて製造されていた。本発明の製造方法によれば、脱ろう工程を省くことができる。本発明の製造方法においては、冷凍機油を、ナフテン系ベース原料油の溶剤脱ろうにより得られた第1抽出物から分離された第2抽残液として製造する。ベース原料油中に含まれるうろは、第1抽残液とともに除去され、またべ

ベース原料油中の不安定な成分は第2抽出物とともに除去される。

本発明の製造方法は、溶剤精製工程からの第1抽出物を、第1抽出物より相対的に芳香族炭化水素の多い留分と、第1抽出物より相対的に芳香族炭化水素の少ない留分との二つの留分に分離するものである。ベース原料油の不安定な成分は、芳香族炭化水素の相対的に多い留分中にとどまり、ろう状（パラフィン系）化合物は、第1抽残液中に捨てられることが明らかにされた。これらの化合物は、冷凍機油原料として好ましくないものである。この相対的に芳香族化合物の少ない留分は、高品質の脱ろう冷凍機油原料であり、高品質の製品を製造するのに最少限の製造工程で製造することができ、本発明の製造方法は、以下にさらに詳しく説明するが、冷凍機油を多数回溶剤抽出法により製造する従来技術による製法をしのぐ改良法を提供するものである。

本発明は次に示す方法である。

(1) ナフテン潤滑油原料油を、抽出帯域において

芳香族化合物に対して選択的な溶剤と接触させ、大部分の溶剤を伴った潤滑油原料油中の芳香族およびナフテン系成分を含有している溶剤の多い第1抽出相と、少量部分の溶剤を伴った前記供給原料油のパラフィン系成分からなる溶剤の少ない第1抽残液混合物とをつくり、

(a) 前記第1抽出相を前記抽出ステップから取り出し、

(b) 前記第1抽出相を、溶剤抽出帯域中の温度より5～50℃低い温度にまで冷却することにより芳香族成分の多い相と供給原料油のろう状成分を実質的に含まない芳香族成分の少ない相とからなる2つの分離液相を形成させ、

(c) 前記芳香族成分の少ない相を、改良された流動点と改良されたアニリン点特性を備えた低温潤滑油を回収する。

ことを特徴とする溶剤抽出による冷凍機油の製造方法。

本発明による改良冷凍機油の製造方法において、好ましい装入原料油は、ナフテン系ベース原油か

ら得られた蒸留留分であり、水素化、水素化分解酸処理等による処理を経た留出物供給原料油も使用できる。溶剤抽出工程は、芳香族抽出物として装入物の37～70 vol %を抽出することができるような条件下に行うことができる。本発明の製

方法においては、潤滑油原料を、例えば、フルフラール、N-メチル-2-ピロリドンまたはフェノールのような溶剤と、50℃以上の温度、より好ましくは溶剤中に潤滑油原料が完全に混和する温度より5～12℃低い温度範囲で接触させる。

本発明の製造方法において、溶剤抽出は、好ましくは48.9～121.1℃(120～250°F)の範囲の温度で行う。本発明の製造方法において好ましい分離を行うのに有効な溶剤使用量は、通常、100～600 vol %の範囲が好ましい。最適な操作温度および溶剤使用量は、装入原料油が何であるかにより決めることができ、また、留出物装入原料油の粘度の度合いおよび原油生産地に大きく依存している。

特に好ましい溶剤は、フルフラールおよびN-

メチル-2-ピロリドンであり、これらのどちらも、ほとんどの他の公知溶剤よりも、相対的に低い温度で、しかも、油用量に対して少ない溶剤で、潤滑油装入原料から芳香族化合物を有効に溶剤抽出できる。N-メチル-2-ピロリドンは、化学的安定性、高い溶剤力、低い毒性および高品質の精製油を製造する能力があるため、通常、最も好ましい溶剤といえる。フルフラールを溶剤として使用する場合、抽出温度は、98.9～110℃(210～230°F)の範囲が好ましい。N-メチル-2-ピロリドンを溶剤として使用する場合は、76.7～98.9℃(170～210°F)の範囲の溶剤抽出温度が好ましい。

第1抽残液は、抽出工程において、第1抽出物から分離され、これらの両方は、本発明の製造方法で再利用できる溶剤の回収、および実質的に溶剤を含まない冷凍機油、パラフィン系油および芳香族抽出物の3種類を回収のために処理される。

各々の抽出物、抽残液および第2抽残液混合物から溶剤を分離し回収するために、種々の方法を

適用することができるが、回収方法の種類は、使用した溶剤の種類および溶剤が凍結材としての水を含有しているか否かにある程度まで依存している。

最終潤滑油ベース原料油を製造するために、第1抽残液を好ましい流動点まで脱ろうしてもよい。第2抽残液冷凍機油原料油は、通常、脱ろう処理は必要でない。もし必要があれば、この第2抽残液冷凍機油原料油は、色および安定性を改良するため、例えば、緩やかな水素化のような最終処理を行なつてよい。

本発明は、溶剤抽出工程からの抽出物混合物を2つの別々の留分に分離する方法に関するものである。2つの留分の一つは第2抽出物であり、これは、溶剤と抽出物製品を回収するための一般的手段で処理することができるものであり、もう一つは、第2抽残液であり、これは溶剤の回収および高品質の冷凍機油の製造のために処理することのできるものである。

本発明の製造法によれば、ナフテン系留分から

第1抽残液を分離することにより製造された同様の製品と比較した場合、改良された品質の低温油を製造することができる。同時に製品を別の脱ろう処理にかけなくてもすむ。

本発明の製造方法は、これと酸処理、白土処理、緩やかな水素化、水素化精製法および触媒脱ろうを含む種々の処理とを組合せて行うこともできるものであると了解すべきである。

次に、図面に従つて本発明の方法を説明する。

図面は、本発明の冷凍機油の製造方法を示す工程図である。

ナフテン系潤滑油供給原料油を導管1を通じて抽出塔2に導びき、ここで、抽出塔2の上部から導管3を通じて導かれる溶剤と、向流方向に流して接触させる。この抽出塔2の中で、潤滑油供給原料油を選択溶剤、例えば、フルフラール、N-メチル-2-ピロリドンまたはフェノールと接触させる。溶剤抽出塔2を一般的にはゲージ圧0~7.0 kg/cm² (0~100 psi) 好ましくはゲージ圧1.4~3.5 kg/cm² (20~50 psi) の範囲の圧

力下で操作する。供給原料油からの芳香族成分の多いしかも溶剤を多く含んだ第1抽出物混合物を、抽出塔2の底から導管4を通じて取り出す。供給原料油からの相対的に溶剤の少ないパラフィン系成分の多い、第1抽残液混合物を抽出塔2の上端部から導管5を通じて取り出し、下記に記載するような方法で溶剤から分離することにより、精製潤滑油ベース原料油の回収のための処理にかける。

溶剤の大部分を含有している第1抽出物を抽出塔2の底部から導管4を通じて取り出し、導管8からの以下に記載するような例えば、水、湿性溶剤 (wet solvent、または、軽炭化水素のような溶剤調整剤 (solvent modifier) と混合し、この混合物を導管9を通じて冷却器10へを導びき、ここで、第1抽出物混合物を抽出塔2の中の温度より元分低い温度まで冷却し、2つの非混和性液相を形成させる。冷却された抽出物は導管11を通じて、デカンター12に送られ、ここで、2相の分離が起る。抽出塔2からの第1抽出物を、抽出塔の底における温度以下の温度まで冷却することにより、

デカンター12の中で比重により相互に分離した2つの液相が形成される。この一方の液相が第2抽出物で抽出塔2から取り出された第1抽出物より芳香族炭化水素が相対的に多く、そして、もう一方が第2抽残液で第1抽出物よりも相対的に芳香族炭化水素が少ないものである。

製造された第2抽残液の品質は、抽出塔2の中の溶剤対油の比率、抽出塔の出口の温度、溶剤の種類および組成、溶剤調整剤の種類および量、さらには第2抽出物から第2抽残液の分離に先立つて第1抽出物が冷却される温度等を含む種々の要因に依存する。好ましい分離温度は、通常32.2~43.3℃ (90~110°F) の範囲内にある。

第2抽出相をデカンター12の低い方の部分から取り出し、導管13を通じて溶剤回収装置14へと導びく、この回収工程は公知方法によるもので、ここで、溶剤を抽出物から分離する。

溶剤回収工程は図面中には示さないが、フラッシュ塔およびストリッパの公知の組合せからなるものを利用でき、また、他の適当な工程装置、

例えば、本発明において参考例として挙げる米国特許第3,476,681号に記載された溶剤回収装置をも利用することができる。抽出物製品を、導管16を通じて工程外へ取り出し、一方、回収された溶剤を導管17から導管3を経て抽出塔2へと導びき工程内で再利用する。

抽出塔2の塔頂からの第1抽残液は、導管5を通じて抽残液回収工程20へ導びき、図面中には示さないがここで抽残液製品を、例えば抽残液を水洗するとか、フラッシュ蒸発とストリップングとの組合わせによるとかの適当な方法で、溶剤から回収する。抽残液から溶剤を分離するための種種の方法は、本発明の技術分野においては周知である。

抽残液回収装置20中で第1抽残液から分離された溶剤を、導管21を通じて導管3を経て抽出塔2へと導びき、本発明の工程において再利用する。回収された第1抽残液を、導管22を通じて本発明のパラフィン系溶剤精製油製品として取り出す。

デカンター12の上方部分からの第2抽残液混合物を、導管26を通じて、従来から行なわれている溶剤精製操作において、溶剤回収のために一般的に利用されているような溶剤回収装置27へ導びき、ここで、溶剤を抽残液混合物から分離する。

溶剤回収装置27中で第2抽残液から分離された溶剤を、導管28および導管3を経て抽出塔2に送り、本発明の工程で再利用する。

第2抽残液は本発明の製造方法における主製品であり、導管30を通じて取り出す。

本発明の製造法において利用された溶剤調節剤、例えば水、湿性溶剤または駐炭化水素は、溶剤回収システム27中の第2抽残液および溶剤回収システム14中の第2抽出物から回収される。溶剤回収装置27からの溶剤調節剤を、導管32および8を経て導管4へ送り、一方、溶剤回収装置14からの溶剤調節剤を、導管33および8を経て導管4へ送る。

本発明の製造方法において使用される駐炭化水

素溶剤調整剤としては、相対的に狭い沸点範囲、例えば149~177℃(300~350°F)程度のパラフィン系留分が好ましい。好ましい駐炭化水素溶剤調整剤の具体的な一例としては、下記の代表的テスト特性を持つ重質抽残液留分を使用することができる。

PI比重(°API)	59.0
動粘度[37.8℃(100°F)でのセンチストークス]	0.86
炭素残液(10%残油)	0.01
硫黄(wt%)	0.002
FIA分析(vol%)	
芳香族類	3.5
オレフィン類	3.1
アニリン点 °C	71.4
(°F)	(160.5)
ASTM蒸留(vol%)	°C (°F)
IBP	154 (309)
10	155 (311)
50	157 (317)
90	162 (324)
EP	172 (341)

本発明の理解を容易にするために次に実施例について説明する。

実施例

油用適に対して400gの溶剤、即ち、供給原料油の1容量当りフルフラールを4容量使用して、97.3℃(207°F)で300のペールオイル・ストックをフルフラール精製した。抽出混合物を43.3℃(110°F)まで冷却し、次いで、水10vol%と混合した。上記の操作条件下において、第1抽残液の収率は導入ストックの29vol%、第2抽残液は64vol%、そして、第2抽出物は7vol%に相当した。第2抽残液をこのようにして形成し得られた2相から分離し、酸処理、苛性中和、水洗およびブライティング(brightening)をした。第2抽残液の一部を、98%硫酸10.9kg/159L(24ポンド/バレル)で処理し、他の一部を、98%硫酸の15.4kg/159L(34ポンド/バレル)で処理した。結果を第1表に示す。

	原料	抽 残 液		酸処理第2抽残液	
		第 1	第 2	10.9kg(24ポンド)処理	15.4kg(34ポンド)処理
色(ロビボンド15.2cm(6"))	360	25	340	45	35
アニリン点、℃	73.3	104.4 ⁺	70.6	71.1	73.3
(°F)	(164)	(220+)	(159)	(160)	(164)
比重(°API)	20.6	30.9	20.6	22.1	22.0
粘 度					
37.8℃(100°F)でのSUS	327	178.6	34.6	33.3	32.8
98.9℃(210°F)でのSUS	47.4	44.3	48.0	47.7	47.6
中和価	0.12	0.02	0.03	0.05	0.05
流動点、℃	-31.7	-28.9	-	-37.3	-34.4
(°F)	(-25)	(-20)	(-)	(-35)	(-30)
フロンヘーズ、℃	-28.9	-	-	-51.1	-40.0
(°F)	(-20)	(-)	(-)	(-60)	(-40)
フロン・フロキュレーション、℃	-34.4	-	-	-59.5	-48.4
(°F)	(-30)	(-)	(-)	(-75)	(-55)
硫黄、X線(%)	0.26	0.031	0.24	0.16	0.14

比較のために、2種の従来法による300ペールオイル・ストックおよび市販の冷凍油製品の物理的特性を測定した。第2表の試料1および試料2は、ナフテン系ベース原油からの蒸留留分を従来法の溶剤精製方法で処理することにより得られたフルフルール精製留分である。これらの300ペールオイル・ストックを、さらに、酸処理、尿素脱ろうおよび白土処理の処理をすれば、市販されている“300ペールオイルC”を製造することができ、試料3は、商標名カペラオイル(capella oil)で市販されている市販冷凍機最終製品である。従来法では、冷凍機油は、例えば、ナフテン系原油のようなベース原料油を蒸留することにより、好ましい粘度領域80~500 SUS/37.8℃の供給原料油をつくり、フルフルール抽出により芳香族化合物、硫黄および窒素化合物を除去し、硫酸で処理して不酸化性成分を除去し、尿素脱ろうしてフロン・ヘーズ(freon haze)およびフロン・フロキュレーション(freon flocculation)および低温特性を改良し、白土処理により最終製品のベンチテ

ストおよび使用時の性能を改良することによつて製造されている。これらの製品の試験結果を第2表に示す。

第 2 表

試 料	1	2	3
色(ロビボンド15.2cm(6"))	-	50	60
アニリン点、℃	86.2	91.7	91.7
(°F)	(187)	(197)	(197)
比重(°API)	24.5	25.4	25.3
粘 度			
37.8℃(100°F)のSUS	36.9	30.7	31.3
98.9℃(210°F)のSUS	48.5	48.2	47.2
中和価	0.02	0.02	0.02
流動点、℃	-34.4	-34.4	-37.3
(°F)	(-30)	(-30)	(-35)
フロン・ヘーズ、℃	-28.9	-28.9	-48.4
(°F)	(-20)	(-20)	(-55)
フロン・フロキュレーション、℃	-	-	-56.7
(°F)	(-)	(-)	(-70)
硫黄(X線wt%)	0.08	-	0.11

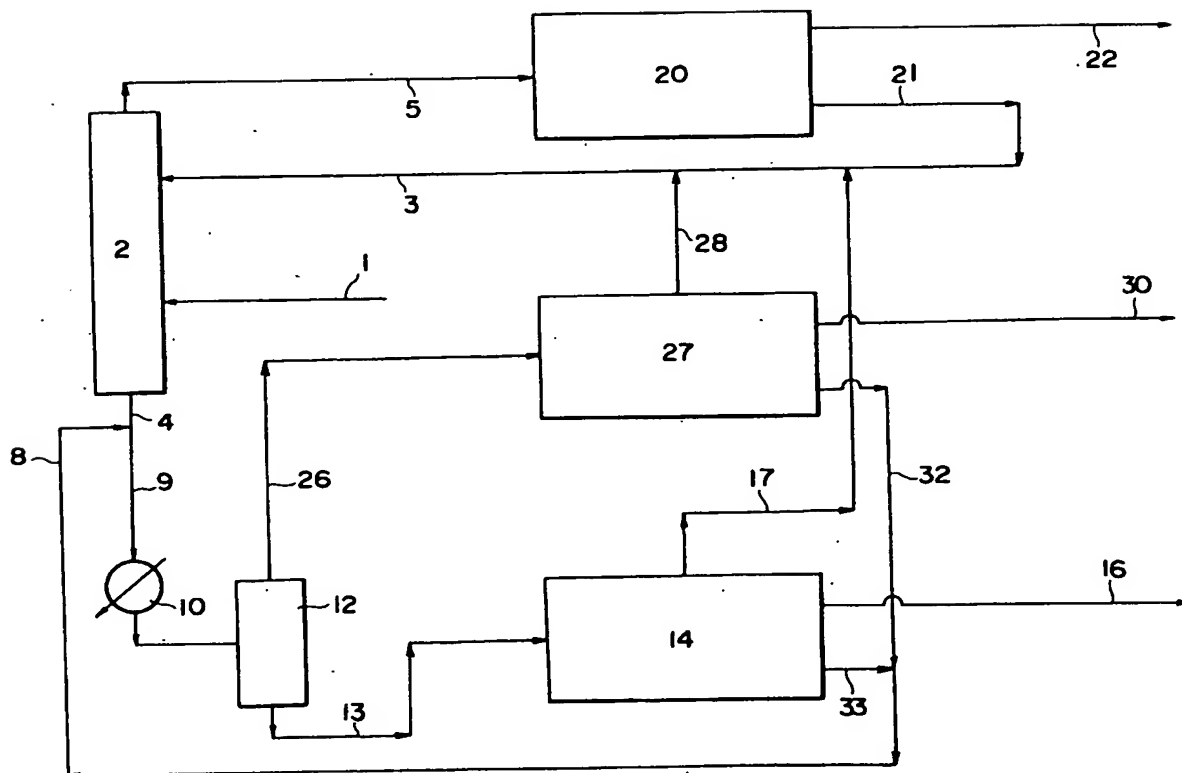
第1表および第2表におけるデータの比較によつて、本発明の製造方法では、フロンヘーズおよびフロキュレーション温度の低い製品を製造することができ、その上、ナフテン系冷凍機油の製造の際の尿素脱ろの工程を省くことができることが明らかである。従来の製造方法によるベース原料油(第2表)と比較した場合、第2抽吸液(第1表)のアニリン点がさらに低くなつていますが、このことは、本発明の製造方法により製造された冷凍機油が従来法により製造された冷凍油よりも優れたフロン/油溶解度特性を持つものであることを明示している。

4. 図面の簡単な説明

図面は、本発明の方法を実施する工程図である。

2…抽出塔、10…冷却器、12…デカンター、4, 20, 27…溶剤回収装置。

代理人 弁理士 佐 藤 正 年



THIS PAGE BLANK (USPTO)